

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5.)

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63270361 A**(43) Date of publication of application: **08.11.88**

(51) Int. Cl

C04B 35/58(21) Application number: **62103059**(22) Date of filing: **28.04.87**(71) Applicant: **TOSHIBA CORP**(72) Inventor:
UENO FUMIO
KASORI MITSUO
HORIGUCHI AKIHIRO
SATO YOSHIKO
TSUGE AKIHIKO**(54) SINTERED ALUMINUM NITRIDE OF HIGH THERMAL CONDUCTIVITY****(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain the title dense, homogeneous sintered aluminum nitride of high purity and high thermal conductivity by using AlN as a main phase and rare earth elements-carbon compounds as subphases in prescribed amounts of rare earth metals and dopant oxygen.

CONSTITUTION: (A) An AlN powder of 0.05W5 μ average particle size and less than 7wt.% dopant oxygen content and (B) 0.01W15wt.% (based on the elements) of rare earth metal compounds such as Y₂O₃ are mixed and formed, and the formed product or (C) a sintered product of 0.01W15wt.% rare earth content and 0.01W20wt.% oxygen content, thus consisting of AlN as a main phase and rare earth metal-Al-O compound and/or rare earth metal-O compound, is embedded in (D) carbon and

sintered in a nonoxidative atmosphere at 1,550W2,050°C for 4W720hr to give the title sintered product containing AlN as a main phase, rare earth metals-C compounds as subphases, less than 4,000ppm rare earth elements, less than 3,000ppm dopant oxygen and having 3.255W3.285g/cm³ density and over 3 μ AlN particle size.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑪ 公開特許公報(A)

昭63-270361

⑫ Int. Cl.⁴
C 04 B 35/58識別記号
1 0 4庁内整理番号
B-7158-4G

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体

⑮ 特 願 昭62-103059

⑯ 出 願 昭62(1987)4月28日

⑰ 発 明 者 上 野 文 雄 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究
所内

⑱ 発 明 者 加 曾 利 光 男 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究
所内

⑲ 発 明 者 堀 口 昭 宏 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究
所内

⑳ 発 明 者 佐 藤 佳 子 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究
所内

㉑ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

㉒ 代 理 人 弁 理 士 則 近 憲 佑 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体

2. 特許請求の範囲

(1) A₂N相を主相とし、副相として(希土類元素) - C系化合物相を含有し、希土類元素量が4000ppm以下であり、不純物酸素量が3000ppm以下であることを特徴とする高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体。

(2) 希土類元素がイットリウムであることを特徴とした特許請求の範囲第1項記載の高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体。

(3) 密度が3.255 - 3.285 g/cm³であることを特徴とした特許請求の範囲第1項記載の高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体。

(4) 焼結体のA₂N結晶粒径が3μm以上であることを特徴とした特許請求の範囲第1項記載の高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体。

(5) 希土類元素を除く不純物陽イオン元素の総量が1000ppm以下であることを特徴とした特許

請求の範囲第1項記載の高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は緻密で均一な高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体に関する。

(従来技術)

窒化アルミニウム(A₂N)は高温まで強度低下が少なく、化学的耐性にも優れているため、耐熱材料として用いられる一方、その高熱伝導性、高電気絶縁性を利用して半導体装置の放熱板材料、回路基板用絶縁体材料としても有望視されている。こうした窒化アルミニウムは常圧下では融点を持たず、2500℃以上の高温で分解するため、溶融などの用途を除いては焼結体として用いられる。

かかる窒化アルミニウム焼結体は通常、窒化アルミニウム粉末を成形、焼結して得られる。超微粉(0.3μm以下程度)のA₂N粉末を用いた場合には単独でも緻密な焼結体を得られるが、原料

粉末表面の酸化層中の酸素が焼結時にAlN格子中に固溶したり、Al-O-N化合物を生成し、その結果無添加焼結体の熱伝導率はたかだか100 W/mK程度である。また粒径0.5 μm以上のAlN粉末を用いた場合は焼結性が良好でないために、ホットプレス法による以外には無添加では緻密な焼結体を得ることは困難である。そこで常圧で焼結体を得ようとする場合、焼結体の高密度化およびAlN原料粉末の不純物酸素のAlN粒内への固溶を防止するために、焼結助剤として希土類酸化物、アルカリ土類金属酸化物等を添加することが一般に行なわれている(特開昭60-127267号、特開昭61-10071号、特開昭60-71575号等)。これらの焼結助剤はAlN原料粉末の不純物酸素と反応し液相を生成し焼結体の緻密化を達成すると共に、この不純物酸素を粒界相として固定(酸素トラップ)し、高熱伝導度化をも達成する。

このように焼結助剤を添加することにより確かに焼結体は緻密化、高熱伝導度化するが、他方で、

熱伝導性に優れた窒化アルミニウム焼結体を提供することを目的とする。

(発明の構成)

(問題点を解決するための手段及び作用)

本発明者等は上記目的を達成すべく窒化アルミニウム粉末に添加する焼結助剤や焼結条件、焼結体組成、焼結体微細構造等と熱伝導率の関係について実験・検討を進めた結果、以下に示す新規事項を発明し、本発明を完成するに至った。

すなわち、焼結助剤としてイットリウム化合物をAlN粉末に添加し、カーボンに埋設して焼成したところ、従来知られていたY-Al-O系化合物粒界相に代わってYC₂等の微量のY-C系化合物が生成し、(さらにY₂O₃が生成する場合もある)その焼結体は均一で熱伝導率が向上することがわかった。この効果は他の希土類元素でも同様に認められた。

この事実に基づいてAlN焼結体の均一性、高熱伝導度化を達成する最適条件を種々検討した結果が本発明であり、AlN相を主相とし、副相と

結果的にかなり多量の粒界相が残存するために、焼結体が不均一な微細構造を持ち、結果的に機械的特性の不均一、色調の不均一等の問題が有った。また、この粒界相(主相であるAlN相に対し副相)の存在、完全にトラップしきれなかった酸素等の存在により窒化アルミニウム焼結体のそれはAlNの理論熱伝導率320 W/mKに対し低いものであった。

そのため、緻密かつ均一な高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体を得ることを目的として種々の試みがなされているが、未だ十分満足すべきものは得られていない。

(発明が解決しようとする問題点)

現在半導体搭載用の回路基板、放熱基板等ではより高い熱伝導率を有する材料が望まれている。しかしながら酸素その他の不純物特に、助剤添加の結果として粒界に生成する粒界相の存在により焼結体が不均一で、また得られた窒化アルミニウム焼結体の高熱伝導度化には限界があった。

本発明は、以上の点を考慮してなされたもので、

して(希土類元素)-C系化合物相(またはこれに加える(希土類元素)-O系化合物相)を含有し、希土類元素量が4000ppm以下であり、不純物酸素量が3000ppm以下であることを特徴とする高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体である。

この焼結体は以下のようにして製造できる。

a) 不純物酸素量が7重量%以下であり、平均粒径が0.05~5.0 μmである窒化アルミニウム粉末と、希土類元素の重量換算で0.01~15重量%の希土類元素化合物とを混合したのち成形した成形体、または、希土類元素含有量が0.01~15重量%で、酸素含有量が0.01~20重量%であり、AlNを主相とし(希土類元素)-Al-O化合物相および/または(希土類元素)-O化合物相を含む焼結体を、

b) カーボン中に埋設して、

c) 非酸化性ガス雰囲気、1550~2050℃で、4~720時間焼成する。

という方法で製造することができる。

この様な方法で得られた窒化アルミニウム焼結

体は緻密で均一な多結晶体であり、従来に比べ高い 180 W/mK 以上の熱伝導率を有していた。この焼結体をX線回折及び電子顕微鏡を用いて構成相を観察すると、清浄なA₂N結晶粒が互いに面接触しており、三粒子以上が接する域および三重点に亘くわずかの(希土類元素)-C化合物が非常に均一に存在している。また成分分析を行なったところ、A₂, Nが主成分で、希土類元素4000 ppm以下、不純物酸素3000 ppm以下を含有し、その他の不純物陽イオン元素は1000 ppm以下という新規な窒化アルミニウム焼結体であった。熱伝導率向上の観点から希土類元素は150~4000 ppm、不純物酸素は1500 ppm以下が好ましい。なお本発明焼結体においては不純物酸素量は極力少ないことが望ましく、また原料粉に起因する不純物陽イオンも熱伝導率低下の原因となるため極力少ないことが望まれる。なお固相としては(希土類元素)-C化合物相を必須とする場合良好な特性を得た。

ついで、本発明の高熱伝導性窒化アルミニウム

の効果が十分に発揮されず、焼結体が緻密化されなかったり、A₂N結晶中に酸素が固溶し高熱伝導焼結体が得られない。また、添加量が過度に多いと、粒界相が焼結体中に残ったり、熱処理により除去される粒界相の体積が大きいため、焼結体中に空孔が残ったりして、収縮率が非常に大きくなり、形状がくずれる等の不利な点が生ずる。好ましくは、0.1~1.5重量%であり、より好ましくは0.5~1.0重量%である。

本発明方法においてはこのようなA₂N粉と希土類元素化合物の混合された成形体を後述の条件で焼結しても良いし、また、従来の方法(例えば特開昭61-117160号)で希土類元素含有量が0.01~1.5重量%で、酸素含有量が0.01~20重量%であり、A₂Nを主相とし(希土類元素)-A₂N-O化合物相および/または(希土類元素)-O化合物相から成る焼結体を製造し、上記成形体の代りに用いてもよい。

焼成容器に関しては、単に成形体を緻密化させるだけの目的ならば、窒化アルミニウム、アルミ

焼結体の製造方法について述べる。

本発明の製造方法は、窒化アルミニウム原料粉末の純度および平均粒径、焼結助剤、焼結容器、焼成時間および焼成雰囲気等を骨子とするものである。

主成分である窒化アルミニウム原料粉末としては、焼結性、熱伝導性を考慮して酸素を7重量%以下、実用上は0.01~7重量%含有し、平均粒径が0.05~5 μm のものを使用する。

添加物としては希土類元素化合物(特にイットリウム化合物が好ましい)を用いる。希土類元素の化合物としては、酸化物、窒化物、フッ化物、酸フッ化物、酸窒化物、もしくは焼成によりこれらの化合物となる物質が最適である。焼成によって例えば酸化物となる物質としては、これら元素の炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、水酸化物などをあげることができる。

希土類元素化合物の添加は、希土類元素の重量換算で0.01~1.5重量%の範囲で添加する。この添加量が、0.01重量%未満であると、添加物

ナ、Mo製等でも十分である(特開昭61-146769号等)。しかし、これらの容器を用いたものでは、かなり多量の(希土類元素)-A₂N-O化合物相などが不均一に焼結体中存在したままの状態となり、高熱伝導なA₂N焼結体は得られない。本発明では、カーボン中に埋設して焼成を行なう。この様な方法としては容器全体がカーボン製の物の中、カーボン粉末、カーボン繊維中に埋設する方法が可能である。このカーボンが焼成中の窒化アルミニウムを還元するという作用が得られ、さらに具体的には(希土類元素)-A₂N-O三元系化合物等の粒界相を焼結体中より除去するとともに、残部を(希土類元素)-C系化合物の形でA₂N粒の段または三重点に固定する作用が働き、窒化アルミニウム焼結体は均一かつ高熱伝導性の焼結体に変化していく。

焼結時間については、一般的に行われている4時間未満の短時間では上記カーボン中で焼成したとしても多量の(希土類元素)-A₂N-O系化合物相が存在し、均一で高熱伝導のA₂N焼結体は

得られない。また前述の如くのカーボン雰囲気を得られない焼成容器を用いた場合は、焼成時間によらず本発明の効果は得られない。焼結温度および助剤添加量にもよるが、本発明では4~720時間の焼成が必要である。

焼成温度については、1550~2050℃が好ましい。1550℃より低温で焼成すると緻密な焼結体を得られない。また2050℃より高温で焼成すると、AlN自体の蒸気圧が高くなり、緻密化が困難になる。焼成温度はより好ましくは1700~2000℃である。さらには1750~1950℃が好ましい。

焼成雰囲気は、真空、水素ガス、一酸化炭素、アルゴン等の群から選ばれる1種または2種以上の非酸化性雰囲気が好ましい。酸化性雰囲気では焼成するとカーボンの粒界純化効果が作用しないばかりでなく、酸素の固溶、異相生成により高熱伝導性は得られない。なお焼結は真空、減圧、加圧及び常圧を含む雰囲気圧下で行なり。

次いで本発明の窒化アルミニウム焼結体の製造

要因として次のように推定される。

まず、希土類元素添加によるAlN原料粉末の不純物酸素のトラップ効果である。すなわち、希土類元素化合物を焼結助剤として添加することにより、不純物酸素を(希土類元素)-Al-O化合物等の形でAlN粒界の裡および三重重点に固定するため、AlN格子中への酸素の固溶が防止され、Alの酸窒化物(AlON)、そしてAlNのポリタイプ(27R型)の生成を防止する。発明者らの研究結果によれば、AlONそして27R型が生成した焼結体は、いずれも熱伝導率が低いことがわかっている。この様な低熱伝導率化の原因を抑制することが高熱伝導率化の一因として挙げられる。

希土類元素としてYを選んだ場合は原料粉末の不純物酸素が、 $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 、 $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 、 Y_2O_3 などの化合物としてトラップされる。この状態は、焼結初期、すなわち通常焼結時間の0~1時間以内に起こる。

これ以降の焼結過程でカーボンが粒界相を還元

方法の一例を以下に述べる。

まず、AlN粉末に焼結添加物として希土類元素化合物を所定量添加したのちボールミル等を用いて混合する。焼結には常圧焼結法を使用する。この場合、混合粉末にバインダーを加え、混練、造粒、壓粒を行なったのち成形する。成形法としては、金型プレス、静水圧プレス或いはシート成形などが適用できる。続いて、成形体を非酸化性雰囲気中、例えば窒素ガス気流中で加熱してバインダーを除去したのち常圧焼結する。この時カーボン中に埋設して焼成を行なり。

焼結温度は1550~2050℃に、焼結時間は4~720時間に設定する。この様な方法により本発明焼結体を得ることができる。

次に本発明の窒化アルミニウム焼結体の均一性あるいは熱伝導性の向上効果および(希土類元素)-C系化合物、(希土類元素)-O系化合物の生成について説明する。緻密なメカニズムは現在のところ完全に解明されているわけではないが、本発明者らの研究によれば均一化、高熱伝導率化の

し、さらに粒界相を除去し始める。次第に粒界相は窒化アルミニウム焼結体中には存在しなくなり、焼結体の系外へと移動する。そして最終的に焼結体は酸窒の(希土類元素)-C系化合物あるいは(希土類元素)-O系化合物相を均一に含有するようになり、熱伝導率、均一性が向上する。これは熱伝導率が小さく熱抵抗として働いていた粒界相が除去されるためである。

以上のような理由により高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体を得ることができる。なお本発明において最も有効である希土類元素はイットリウムであった。また本発明における副相は微量であり、また多量の存在は熱伝導性の低下を伴うため、焼結体の密度は $3.255 \sim 3.285 g/cm^3$ であることが好ましい。また焼結体粒子径は熱伝導率を考慮して $3 \mu m$ 以上であることが好ましい。

(実施例)

実施例1

不純物としての酸素を1.0重量%含有し、平均粒径が $0.6 \mu m$ のAlN粉末に、添加物として平

均粒径 $0.9 \mu\text{m}$ の Y_2O_3 をイットリウム元素の重量換算で4重量%添加し、ボールミルを用いて混合を行ない原料を調整した。ついで、この原料に有機系バインダーを4重量%添加して造粒したのち $500 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力でプレス成形して $38 \times 38 \times 10 \text{ mm}$ の圧粉体とした。この圧粉体を窒素ガス雰囲気中で 700°C まで加熱してバインダーを除去した。更に、カーボンフェルトに埋設してカーボン製容器内に収容した。このときの容器内の形状および大きさは、 $10 \text{ cm} \times 3.7 \text{ cm}$ で内容積が 290 cm^3 程度でカーボンフェルトで満たされている。この容器を用いアルゴンガス雰囲気中（1気圧）で 1950°C 、24時間の条件で常圧焼結した。得られた AlN 焼結体の密度は $3.269 \text{ g}/\text{cm}^3$ であり、粒径は $13 \mu\text{m}$ であった。また焼結体から、直径 10 mm 、厚さ 3.3 mm の円板を研削し、これを試験片としてレーザーフラッシュ法により熱伝導率を測定した（真空理工製 TC-3000 使用）。焼結体の熱伝導率は $225 \text{ W}/\text{mK}$ （ 25°C ）であった。

った。

実施例3

焼結温度を 1750°C に変えて実施例1と同様にして AlN 焼結体を製造した。焼結体は AlN を主相とし、副相として YC_2 、 Y_2O_3 が同定された。また焼結体中の Y 含有量は 2200 ppm 、酸素含有量は 1200 ppm 、密度は $3.284 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、平均粒径は $10 \mu\text{m}$ 、熱伝導率は $195 \text{ W}/\text{mK}$ であった。

実施例4

焼結温度を 2000°C に、焼結雰囲気をアルゴンガス10気圧に変えて実施例1と同様にして AlN 焼結体を製造した。焼結体は AlN を主相とし、副相として YC_2 が同定された。また焼結体中の Y 含有量は 2400 ppm 、酸素含有量は 1400 ppm 、密度は $3.274 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、平均粒径は $18 \mu\text{m}$ 、熱伝導率は $198 \text{ W}/\text{mK}$ であった。

さらに、この焼結体の分析を行なった。イットリウム含有量は ICP 発光分光法（セイコー電子工業製 SPS-1200A 使用）により 1000 ppm であった。陽イオン不純物は化学分析により 200 ppm 以下（主に Fe, Si）であった。酸素含有量に関しては中性子放射化分析により行なった。（東芝製 NAT-200-1C 使用）結果、 650 ppm であった。この焼結体の X 線回折を行なった結果（理学電機製ロータフレックス RU-200、ゴニオメータ CN2173D5、線源 $\text{Cu}50 \text{ KV}$, 100 mA 使用）、 AlN 以外の副相として YC_2 化合物相の存在が確認された。

実施例2

焼結助剤の添加量を 7Wt% に変えて実施例1と同様にして AlN 焼結体を製造した。焼結体は、 AlN を主相とし、副相として YC_2 が同定された。また焼結体中の Y 含有量は 1600 ppm 、酸素含有量は 550 ppm 、密度は $3.275 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、平均粒径は $12 \mu\text{m}$ 、熱伝導率は $212 \text{ W}/\text{mK}$ であ

実施例5

焼結時間を 12 時間に、焼結雰囲気を水素 0.1 気圧に変えて実施例1と同様にして AlN 焼結体を製造した。焼結体は AlN を主相とし、副相として YC_2 が同定された。また焼結体中の Y 含有量は 2600 ppm 、酸素含有量は 1200 ppm 、密度は $3.275 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、平均粒径は $11 \mu\text{m}$ 、熱伝導率は $200 \text{ W}/\text{mK}$ であった。

実施例6

カーボン粉末を渡したカーボン製容器を用いたこと以外は実施例1と同様にして AlN 焼結体を製造した。焼結体は AlN を主相とし、副相として YC_2 が同定された。また焼結体中の Y 含有量は 2100 ppm 、酸素含有量は 900 ppm 、密度は $3.271 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、平均粒径は $12 \mu\text{m}$ 、熱伝導率は $205 \text{ W}/\text{mK}$ であった。

実施例7

内側全体がカーボン製容器を用いたこと以外は

実施例 1 と同様にして A₂N 焼結体を製造した。焼結体は A₂N を主相とし、副相として YC₂ が同定された。また焼結体中の Y 含有量は、1500ppm、酸素含有量は 700ppm、密度は 3.270g/cm³、平均粒径は 13μm、熱伝導率は 199w/mK であった。

実施例 8

Y₂O₃ の代わりに CeO₂ を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして A₂N 焼結体を製造した。焼結体は A₂N を主相とし、副相として CeC₂ 系化合物と推定される相が存在していた。また焼結体中の Ce 含有量は 2300ppm、酸素含有量は 650ppm、密度は 3.280g/cm³、平均粒径は 10μm、熱伝導率は 180w/mK であった。

実施例 9

Y₂O₃ の代わりに La₂O₃ を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして A₂N 焼結体を製造した。焼結体は A₂N を主相とし、副相として LaC₂ 系

化合物相が多量に存在していた。また焼結体中の Y 含有量は 20000ppm、酸素含有量 15000ppm、密度は 3.360g/cm³、平均粒径は 11μm、熱伝導率は 152w/mK という低い値であった。

この様な比較例からカーボン中焼成の重要性が分かる。

〔発明の効果〕

以上述べた如く本発明の窒化アルミニウム焼結体は A₂N 相を主相とし、(希土類元素)-C 系化合物相および/または(希土類元素)-O 系化合物相を微量に含有するものであり、高純度かつ均一で、高熱伝導率を示すなど優れた性質を有するものであり、その工業的価値は極めて大きいものである。

化合物と推定される相が存在していた。また焼結体中の La 含有量は 1600ppm、酸素含有量は 600ppm、密度は 3.270g/cm³、平均粒径は 12μm、熱伝導率は 188w/mK であった。

比較例 1

実施例 1 と同様にして得た A₂N 脱脂体を内側全体が A₂N 製の容器を用いて実施例 1 と同様にして A₂N 焼結体を製造した。焼結体は A₂N を主相とし、副相として Y-A₂-O 三元系化合物相が多量に存在していた。また焼結体中の Y 含有量は 19000ppm、酸素含有量は 14000ppm、密度は 3.352g/cm³、平均粒径は 12μm、熱伝導率は 160w/mK という低い値であった。

比較例 2

実施例 1 と同様にして得た A₂N 脱脂体を内側全体がタングステン製の容器を用いて実施例 1 と同様にして A₂N 焼結体を製造した。焼結体は A₂N を主相とし、副相として Y-A₂-O 三元

代理人弁理士 則 近 憲 佑

同 松 山 允 之

第1頁の続き

②発 明 者 拓 植 章 彦 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究
所内

THIS PAGE BLANK (US-10)